

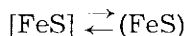
**A KÉNTLENÍTÉS TERMODINAMIKAI FELTÉTELEI  
A SIEMENS—MARTIN (S—M) ÉS A LINZ—DOMNARWITZ (L—D)  
ACÉLGYÁRTÁSI ELJÁRÁSOKNÁL  
HAZAI MANGÁNSZEGÉNY ACÉLNYERSVAS ALAPANYAGOT  
FELTÉTELEZVE\***

SZÜCS LÁSZLÓ

II. rész.

**I. Milyen lehetőségei vannak az S/S\*\* viszonynak  
az acélgyártás során és hogyan alakul ez a viszony  
az említett acélgyártási eljárásoknál, valamint e viszony  
nyomkövetésének lehetőségei**

Köztudomású, hogy az acélfürdő és a salak egyensúlyi állapota az alábbi egyensúlyi diffúziós reakció szerint megy végbe:



Ez időt vesz igénybe. A végbemenő kéntelenítést és ennek fokát az alábbi viszony fejezi ki:

$$\frac{(S)}{[S]} = 6-12$$

Természetesen minél nagyobb ez a szám, annál jobb a kéntelenítés lehetősége. Egy tipikus acélgyártási eljárásnál a S—M kemencében ez az alábbiak szerint alakul:

Pi. a betét összetétele:

0,50% Mn, 0,54% S, 0,56% Si és 0,154% P tartalmú nyersvas.

Ebben az esetben a kénmegoszlás helyzetét az 1. sz. táblázat mutatja.

\*A szerző által összeállított kivonat II. része, a Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetemen Kohómérnöki fakultásán megvédett és a bizottság által elfogadott kohómérnöki diplomatervből. A kivonat I. része az Egri Pedagógiai Főiskola Évkönyvének VII. kötetében jelent meg 577—582. oldalakon. (1961.)

\*\*Az S/S jelzés mindig így értelmezendő: (S)/[S]

1. sz. táblázat.

Helyzet	S	S	S/S
1. A betét nincs beolvadva teljesen	2,95	0,56	5,27
2. Teljesen beolvadt	3,27	0,302	10,8
3. A kivett próba még nem kovácsolódott	2,50	0,202	12,3
4. A mészke hozzáadása után 1 óra múlva	1,98	0,212	9,4
5. 1 óra múlva még nem kovácsolódott	2,22	0,192	11,6
6. Ferromangán hozzáadása után 20 perccel	1,95	0,173	11,25
7. A próba gyengén kovácsolódott	1,88	0,181	10,4
8. A próba jól kovácsolódott	1,95	0,134	12,6
9. Végpróba	1,58	0,15	12,2

Látható, hogy a gyártási menet előrehaladásával a kéntelenítés foka növekszik, melyet az S/S érték növekedése mutat. Látható továbbá az is, hogy a mészke bedobása azonnal csökkenti a fürdő kén tartalmát és növeli a salakét.

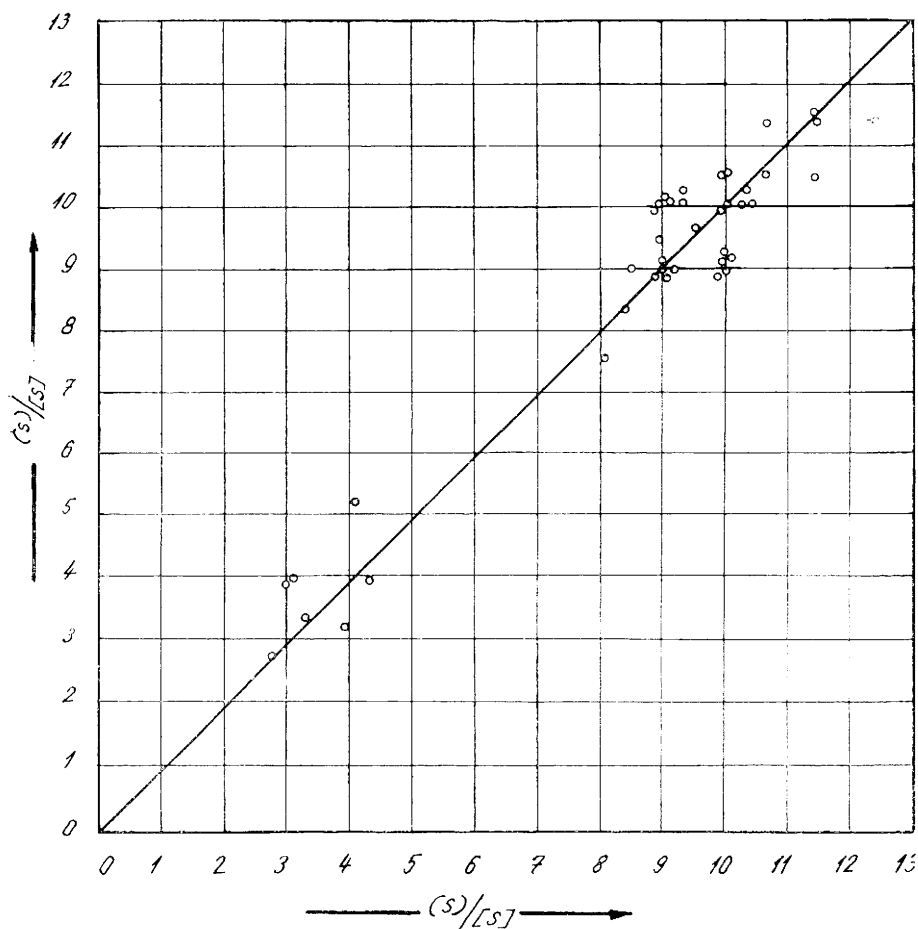
TRENTINI és HUSSEN a bázisos S—M olvadékok nagy átlagából kikerestek két olvadékot azonos összetétellel és azt találták, hogy az S/S értékek messzemenően megegyeznek. Több ilyen kísérletet csináltak és minden egyes pár kísérlet adatait az 1. sz. ábrán látható módon diagrammba vitték fel úgy, hogy az egyes értékeket mint abszcisszát és mint ordinátát alkalmazták.

E szerint különböző olvasztások kénmegoszlása azonos salak esetén nagyjából független attól, hogy jó, vagy rossz kénmegoszlás van-e. Mint említettem a kénmegoszlás a salaknak mésszel való telítése után a növekvő kénaktivitást figyelembevéve egyre kedvezőtlenebb. Az S/S viszonyának rosszabbodása a mésztelenítés után kedvezőtlenül bekövetkezik. A kéntelenítésnek tehát nagyon gyorsan kell bekövetkezni és legalább is szorosan közeledve az egyensúlyhoz. Ugyanis a salakösszetétel változásánál a kéntelenítési reakció közel oly gyorsan törekszik ismét az egyensúlyra, ahogy a salak koncentrációja változik. Ha a kéntelenítési sebesség jelzésére bevezetjük az alábbi jelzést:

$$c = \frac{S/S}{\text{perc}}$$

akkor a salakképződés sebessége így adódik:

$$c = \frac{\text{CaO/SiO}_2}{\text{perc}}$$



1. ábra

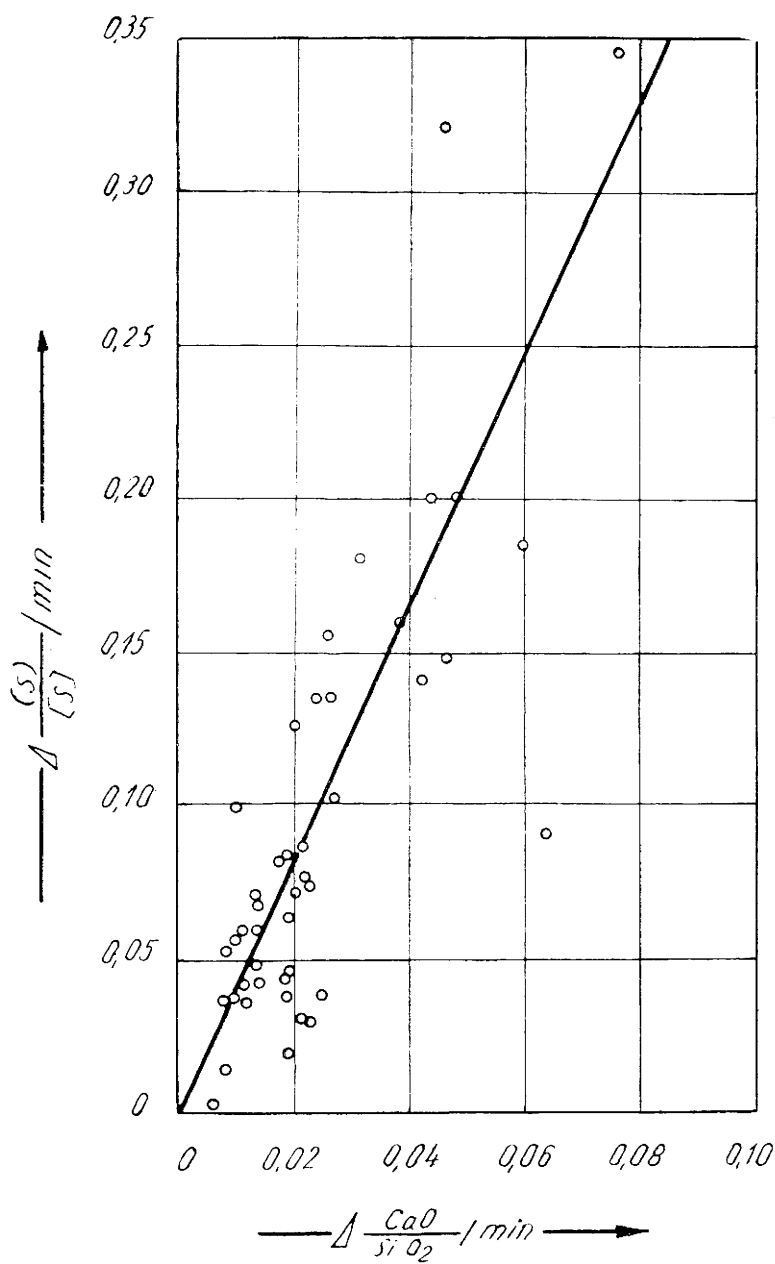
A kettő közötti összefüggést a 2. ábra szemlélteti.

Az S/S viszony a salakmenyiség növelésével állandó marad. A salakmenyiség növekedésével egyébként az állandó viszonynak megfelelően a kén egyrésze a fürdőből a salakba megy át, *miáltal az S/S viszony állandósága megőrizhető.*

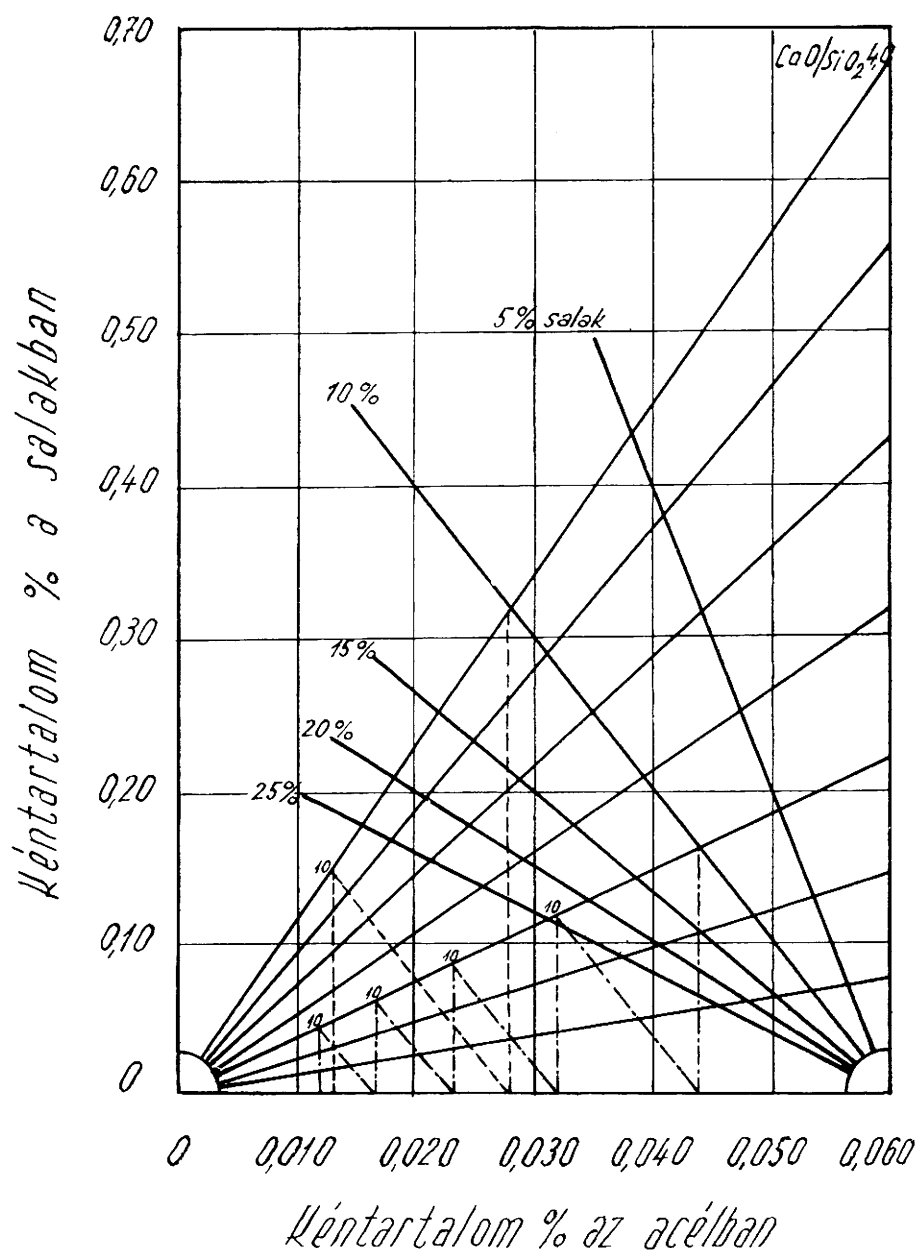
A 3. sz. ábra mutatja a salak és a fürdő kén tartalmát különböző bázicitási foknál 0,06%-ra vonatkoztatva. Itt a különböző salakmenyiséget a felrajzolt egyenesek mutatják.

Pl. a salaknak mészben való telítésének kezdetén a 4-es salak-számnál érjük el a legoptimálisabb S/S viszonyt, de a kén tartalom a fürdőben a salakmenyiség növelésével még tovább csökkenthető.

CaO/SiO<sub>2</sub> viszony mint lényeges befolyásoló tényezője az S/S viszonyoknak, az acélgyártás folyamán a próbavételek salakpróba fel-színéből leolvasható és gyakorlott olvasztár esetében nyomonkövethető.



2. ábra



3. ábra

Az ezzel kapcsolatos salaktöret jellemzést a 2. sz. táblázat mutatja:

2. sz. táblázat

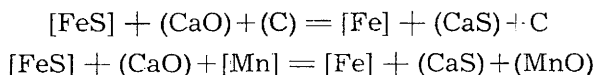
Salakfelület	Töret jellemzés	CaO/SiO <sub>2</sub>
1. Szürkés fekete redőzött felület	Porózus rostos	0,9—1,3
2. Felületi kis szürkés ráncok	Kőszerű	1,5—1,6
3. Csillogó fokot felpattant hólyagok	Szivacszerű	2,7—3,1
4. Egyenetlen hólyagokkal borítva	Lyukacsos, fémes	1,8—2,6
5. Fénytelen sima fekete	Tömör, kőszerű	1,3—2,3
6. Egyenletesen homorú szürkés színű	Fényes, kőszerű	1,3—3,7

Ezekután látható, hogy az S/S viszonyt befolyásoló tényezők összefoglalva az alábbiak:

1. A salak CaO és SiO<sub>2</sub> tartalma
2. A salak FeO tartalma
3. A fürdő Mn és MnO tartalma
4. A hőmérséklet.

Fontos megállapítani azokat a feltételeket, melyeknél az S/S viszony maximális értéket ér el.

Ismeretes, hogy az acél kéntelenítésekor az alábbi egyenleteknek megfelelő reakciók lépnek fel:



•

A tömeghatás törvényét alkalmazva:

$$K_1 = \frac{(\text{S})}{[\text{S}] \cdot [\text{C}]} = f_3 \left( \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right)$$

$$K_2 = \frac{(\text{S}) \cdot (\text{Mn})}{[\text{S}] \cdot [\text{Mn}]} = f_1 \left( \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right)$$

A tömeghatási jellegszámokkal megadott vonatkozásokban az S/S értéknek a bázikussági foktól való függését, csak az S/S értéknek mindenkorra érvényes tényezőjével való megszorzás útján kapjuk. Ha ezt a függőséget megvizsgáljuk akkor kapjuk, hogy ténylegesen van összefüggés az S/S érték és a bázikussági fok között.

Az FeO tartalom itt erősen gátló hatású. Ezért pontosabban fejezzük ki magunkat, ha az átlagos S/S érték helyett:

$$\frac{(S) \cdot (FeO)}{[S]}$$

hányados értékét használjuk.

Ha eltekintünk néhány eltérő eredménytől, melyet még nem egészen feloldott salakban mész és folyópát tartalom túlságosan magas bázikussága mutat, azt találjuk, hogy:

$$\frac{(S) \cdot (Mn)}{[S] \cdot [Mn]}$$

szorzathányados növekvő bázikussági fok mellett növekszik, de csak akkor, ha a (Mn)/[Mn] értéket a növekvő S/S értékkel megszorozzuk. Így érjük el a bázikussággal való kapcsolatot, mert az (Mn)/[Mn] értéknek a bázikusságtól való függését nem lehet felismerni. A fenti szorzatból következik továbbá, hogy azonos bázikussági foknál az S/S viszony a (Mn)/[Mn] viszonytól függ.

Azonos bázikussági foknál a kéntelenítés tehát annál kedvezőbb, minél magasabb az acél Mn tartalma, tehát az adag *redukció foka* minél nagyobb.

Az elosztási értéket vizsgálva a hőmérséklet függvényében az egyenlet a kénre az alábbiak szerint alakul:

$$\lg L = \frac{2620}{T} - 0,827$$

A kénnek az oxidfázisban törénő átmenetével 12 000 kcal szabadul fel grammatomsúlyonként. Az entropia csökkenés mellett súlyszázalékonként 3,78 cal/fok.

A kénnek az eloszlási értéke a salakban, MgO, CaO és BaO kb. 20%-nyi hozzáadásával csak lényegtelenül változik. Emellett a FeO — SiO<sub>2</sub> salakok, melyek kb. 30—35% SiO<sub>2</sub>-öt tartalmaznak, ezek csekély változásai nem befolyásolják a kéneloszlás nagyságát. Ez 1 600 C°-nál mintegy: 0,5 érték.

A hőmérséklettel való függése:

$$\lg L = \frac{6000}{T} - 3,56$$

Itt a  $\text{SiO}_2$  salakoknál egy atom kénnek a salakba történő átmenetelekor 27 000 kcal szabadul fel. Ez a hőmennyiség sokkal nagyobb, mint a tiszta  $\text{FeO}$  salakoknál. Ennek okát az oxigén ionok Si általi erős polarizációjának lehet tulajdonítani.

A savanyú salakokban a kén alacsony eloszlási értékének az az oka, hogy a salak oxigénvegyületei ezt az eloszlást erősen csökkentik,

*A legújabb kutatások eredményeinek összefoglalása  
a S/S elosztási értékekre vonatkozóan:*

1. A salak  $\text{CaO}$  és  $\text{FeO}$  tartalmának hatása:

$$\text{a) } K = \frac{(\text{CaO}) \cdot [\text{S}]}{(\text{FeO}) \cdot (\text{S})} \quad (\text{H. Schenk})$$

$$\text{b) } \frac{(\text{S}^0_0)}{[\text{S}^0_0]} = N_s \left( A + B \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} + C \cdot [\text{Mn}] \right) \quad (\text{K. Mauer})$$

ahol:  $N_s$  = a salakban lévő molok összege.

A, B, C kísérletileg kapott állandók.

$(\text{CaO})$  = a szabad mész aránya,

$(\text{FeO})$  = a vasoxid ul összege

$$\text{c) } \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = N_s \left( 2,6 + 1,6 \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} v' = 2 + 11 \text{ Mn} \right)$$

ahol:  $v'$  = a bázikusság koefficiense.

$N_s$  = 100 g salakra eső összes molmennyiség.

$$\text{d) } K = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \cdot (\text{FeO}) = f_1 \cdot \left( \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right) \quad (\text{W. Oelsen})$$

2. A salak  $\text{Mn}$  tartalmának hatása.

$$\text{a) } K = \frac{[\text{Mn}] \cdot [\text{S}]}{(\text{S})} \quad (\text{H. Schenk})$$

$$\text{b) } \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = \frac{(\text{S})/[\text{S}]}{1 + 0,5 [\text{Mn}]} \quad (\text{E. Mauer})$$

$$\text{c) } K = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \cdot \frac{(\text{Mn})}{[\text{Mn}]} = f_4 \left( \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right) \quad (\text{F. Harders})$$



### 3. A hőmérséklet hatása.

$$\text{a) } \lg K = -\frac{5700}{T} - 3,72 + 0,05 \quad (\Sigma \text{SiO}_2)$$

$$\lg K = -\frac{3840}{T} + 1,17 \quad (\text{H. Schenk})$$

$$\text{b) } \frac{(S)}{[S]} = \frac{S}{(S_0)} \cdot (t \cdot 10^{-2} - 15,30) \quad (\text{W. Birschoff})$$

Több kutató által kifejtett vélemény szerint az S/S értékre különösebb hatása nincs.

## II. A kéntelenítés L—D és ROTOR eljárással:

A kéntelenítés elviekben mind a két eljárásnál nagyon hasonlít egymáshoz azért tárgyalom gazdasági értékelésüket együtt. Az oszt-rák szakemberek véleménye szerint annak eldöntése, hogy L—D, vagy ROTOR technológiát alkalmazzunk-e elsősorban a nyersvas foszfortartalmától függ. Max. 0,5% foszfortartalom mellett csak L—D technológiát alkalmazunk, ennél nagyobb foszfortartalom esetén a ROTOR-eljárás az indokolt.

A két eljárás során történő kéntelenítés eredményeit magyar viszonylatban nem tanulmányozhattam jelenleg, mivel a magyar acélgyártás e technológiával még nem dolgozik.

Mivel a közeljövőben magyar kísérletek is történnek majd az L—D technológia meghonosítására azért nem ártalmas, ha megnézzük e technológia külföldi eredményeit.

A külföldi eredmények röviden az alábbiak szerint foglalhatók össze:

3. sz. táblázat.

Termék	L—D	ROTOR
1. A nyersvas S%	0,05	0,05
2. Az acél S%	0,024	0,012

Ennek megfelelően a kéntelenítés hatásfokai:

$$H_{L,D} = \frac{0,05 - 0,024}{0,024} \cdot 100 = 52\%$$

$$H_R = \frac{0,05 - 0,012}{0,05} \cdot 100 = 63\%$$

## Az eljárások gazdasági oldalai:

Az adatokat eredeti osztrák katalógusból véve (Alpine Oxigén Stahl) az alábbi összefüggéseket számítottam ki:

### 1. Üzemi feltételek.

Betét: 60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> nyersvas (S tart. = 0,07 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> )	0,042
25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> hulladék (S tart. = 0,04 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> )	0,01
15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> érc (S tart. = 0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> )	0,105
A betét kéntartalma	0,157 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Ismeretes, hogy a salakmennyiség:

$$b = \frac{100/S(S-1)}{L}$$

$$b = \frac{100/0,157(0,04-1)}{30} = 9,72\%$$

Ha a nyersvas kéntartalmát csak 0,01<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-kal növelem, úgy a rendszer kéntartalma: (0,07-ről tehát 0,08-ra)

$$S = 0,6 \cdot 0,08 + 0,25 \cdot 0,4 + 0,15 \cdot 0,7 = 0,163\%$$

és az így keletkezett salakmennyiség:

$$b' = \frac{100/0,163(0,04-1)}{20} = 10,18\%$$

A salakmennyiség emelkedése:

$$b' - b = 10,18 - 9,72 = 0,46\%$$

Ezt a mennyiséget egy 50 tonnás konverterre vonatkoztatom, akkor:

$$G = \frac{0,46 \cdot 50\,000}{100} = 230 \text{ kg salaktöbbletet jelent.}$$

Az ismert CaS reakció *endoterm folyamat*, mely 3 100 kcal/kgmol hő igényel (+ ΔH = 3 100 kcal/kgmol)

$$\frac{3\,100}{56} = 55,3 \text{ kcal/kg} \quad (M_{\text{CaO}} = 56)$$

melegmennyiség szükséges 1 kg CaO reakciójához.

Az összes CaO-hoz szükséges:

$$230 \cdot 55,3 = 12\,719 \text{ kcal}$$

Mivel a CaO olvasztási hője: 214 kcal/kg, így a 230 kg salaktöbblet megolvasztásához:

$$230 \cdot 214 = 49\,220 \text{ kcal hő szükséges.}$$

Viszont a többletsalak felmelegítéséhez szükséges hő, mivel a CaO fajhője 0,245 kcal/kg 20°-ról:

$$230 \cdot 0,245 (1650 - 20) = 91\,850 \text{ kcal}$$

Így az összes többlet hőmennyiség:

a) Az összes CaO reakcióhője	12 719 kcal
b) A többletsalak megolvasztásához	42 220 kcal
c) A többletsalak felmelegítéséhez	91 850 kcal
összesen:	153 789 kcal

Mivel a konverterek általános hatásfoka kb. 72<sup>0</sup>/<sub>0</sub>:

$$\frac{153\,789}{0,72} = 213\,600 \text{ kcal szükséges.}$$

Ez a melegmennyiség oxigénbe átszámítva:

Mivel a:  $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$  (endoterm)

reakció 2978 kcal/m<sup>3</sup> O<sub>2</sub> hőt ad le.

$$\text{Így: } \frac{213\,600}{2978} = 71,7 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ kell.}$$

#### Általános költségszámítások:\*

230 kg CaO (á 530 Ft/t)	122,00 Ft
51,6 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> (á 0,7 Ft/m <sup>3</sup> )	36,12 Ft
Összesen:	158,12 Ft

Ezért a fajlagos többletköltség:

$$\frac{158,12}{50} = 3,16 \text{ Ft/t}$$

Számítások bizonyítják, hogy ez az érték lényegesen kedvezőbb, mint a S—M kemence esetében.

\*1960. évi ipari árakon számolva.

Hiba azonban az, hogy a jelzett értéknél alacsonyabb kéntelenítési fokot elérni nem tudunk, ezért az L—D, vagy ROTOR-eljárás alól kikerült acélt legtöbbször még szódás kéntelenítésnek vetjük alá.

Mindkét eljárásnak (L—D és ROTOR) nagyon sok metallurgiai előnye van. Itt a kéntelenítésnél is láthatjuk ezeket, de lényeges olyan fontos szempontból is, hogy az alacsony Mn tartalmú nyersvasaknál (mint általában a hazai adottság!) is nagy a Mn megtakarítás, mert a fürdő és salak magas hőjén erős Mn visszaredukálódást tesz lehetővé.

Így az Mn egy igen tekintélyes része megtakarítható.

#### JEGYZET ÉS IRODALOM

- [1] IRON and STEEL. Vol. XXIII. No. 7. June 1950. pp. 279—283. Basic Steelmaking. A Survey of the Physikal Chemistry of Sulfur. By. CFA Shanahan.
- [2] IRON and STEEL Journal of the Institute May 1950. pp. 66—71. Thermodynamic Aspects of the Movement of Sulfur; between Gas and L Slag in the Basic — Open — Heart Process.
- [3] STAHL und EISEN 1957. No. 5. 291—293.
- [4] STAHL und EISEN 1959. No. 13. 815—816.
- [5] STAHL und EISEN 1959. No. 13. 926—933.
- [6] STAHL und EISEN 1958. No. 1. 27—34.

#### LASZLÓ SZÜCS *Ofeningenieur*:

Hier untersuchte ich in erster Reihe die Gestaltung der Schwefelverteilung bei dem gewöhnlichen S—M Verfahren und besonders den Effekt von Mn, CaO, FeO, C, Si der Gasphase auf die Entschwefelung.

In dem zweiten Teil der Arbeit untersuchte ich die thermodynamischen Bedingungen samt Verfahren der Stahlgewinnungen von L—D (oxigenhaltig).

Die Möglichkeiten des Ablaufens der einzeln aufstehenden Reaktionen bei den thermodynamischen Untersuchungen rechnete ich mit der Hilfe der Potentiale aus. Bei der Schlackforschung wurde auch die Aktivität der einzelnen Schlackseitenkräfte in Betracht gezogen.

In einem ganz Sonderteil des Diploplanes trug ich die Möglichkeiten und Resultate der Gestaltung des Verhältnisses S/S vor. Am Ende dieses Teiles gab ich zusammengefasst die Rechnengründe der einzelnen Forscher auf das Verhältnis S/S. Der Plan als Abschluss beschäftigt sich mit dem wirtschaftlichen Berechnungen und Effektivollen der im ersten Teil entwickelten Entschwefelungsverfahren.